

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. September 2002 (06.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/068491 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/10,  
C08J 9/14

SCHINDLER, Wolfram [DE/DE]; Bürgermeis-  
ter-Prenn-Str. 8, 82008 Unterhaching (DE). PACHALY,  
Bernd [DE/DE]; Utzenstr. 1, 84561 Mehring/Öd (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00726

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie  
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737  
München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Januar 2002 (24.01.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, PL, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
101 08 038.7 20. Februar 2001 (20.02.2001) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-  
CHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstr. 20,  
81379 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STANJEK, Volker  
[DE/DE]; Hofbrunnstr. 21, 81479 München (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ISOCYANATE FREE FOAMABLE MIXTURES

(54) Bezeichnung: ISOCYANATFREIE SCHÄUMBARE MISCHUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to isocyanate-free foamable mixtures containing (a) 100 parts by weight C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy silane terminated organic prepolymer with a viscosity of at least 20 pas at 20 °C, which is made of a branched or unbranched chains of carbon atoms, optionally interrupted by groups which are made of atoms selected from C, N, O, H and S, optionally substituted with halogen atoms, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, alkoxy or acyloxy radicals, (B) 1 - 100 parts by weight reactive dilutant with a viscosity of maximum 5 pas at 20 °C, which contains at least two C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkoxy silyl groups per molecule, (C) a foaming agent and (D) a hardening catalyst.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind isocyanatfreie schäumbare Mischungen, enthaltend (a) 100 Gewichtsteile C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxysilanterminiertes organisches Prepolymer mit einer Viskosität von mindestens 20 Pas bei 20°C, das aufgebaut ist aus verzweigten oder unverzweigten Kohlenstoffketten, gegebenenfalls unterbrochen durch Gruppen, die aufgebaut sind aus Atomen, die ausgewählt werden aus C, N, O, H und S, gegebenenfalls substituiert mit Halogenatomen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, -Alkoxy- oder -Acyloxyresten, (B) 1 bis 100 Gewichtsteile Reaktivverdünner mit einer Viskosität von höchstens 5 Pas bei 20°C, der mindestens zwei C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxysilylgruppen pro Molekül aufweist, (C) Treibmittel und (D) Härtungskatalysator.

WO 02/068491 A1

## Isocyanatfreie schäumbare Mischungen

Die Erfindung betrifft isocyanatfreie schäumbare Mischungen.

- 5 Spraybare Montageschäume dienen zum Ausfüllen von Hohlräumen vor allem im Baubereich. Hier werden sie u.a. zum Abdichten von Fugen, z.B. bei Fenstern und Türen eingesetzt, wobei sie als ausgezeichnet isolierende Materialien zu einer guten Wärmedämmung führen. Weitere Anwendungen sind beispielsweise  
10 die Isolierung von Rohrleitungen oder das Ausschäumen von Hohlräumen in technischen Geräten.

- Bei sämtlichen herkömmlichen Montageschäumen handelt es sich um sogenannte Polyurethanschäume (PU-Schäume), die im unvernetzten  
15 Zustand aus Prepolymeren bestehen, die über eine hohe Konzentration an freien Isocyanatgruppen verfügen. Diese Isocyanatgruppen sind in der Lage, mit geeigneten Reaktionspartnern bereits bei Raumtemperatur Additionsreaktionen einzugehen, wodurch eine Aushärtung des  
20 Sprayschaumes nach dem Auftrag erreicht wird. Die Schaumstruktur wird dabei durch das Einmengen eines leichtflüchtigen Treibmittels in das noch unvernetzte Rohmaterial und/oder durch Kohlendioxid erzeugt, wobei letzteres durch eine Reaktion von Isocyanaten mit Wasser  
25 gebildet wird. Das Ausbringen des Schaumes geschieht in der Regel aus Druckdosen durch den Eigendruck des Treibmittels.

- Als Reaktionspartner für die Isocyanate dienen Alkohole mit zwei oder mehr OH-Gruppen - vor allem verzweigte und  
30 unverzweigte Polyole - oder aber Wasser. Letzteres reagiert mit Isocyanaten unter der bereits erwähnten Freisetzung von Kohlendioxid zu primären Aminen, die sich dann direkt an eine weitere, noch unverbrauchte Isocyanatgruppe addieren können. Es entstehen Urethan- bzw. Harnstoffeinheiten, die auf Grund ihrer  
35 hohen Polarität und ihrer Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im ausgehärteten Material

teilkristalline Substrukturen ausbilden können und so zu Schäumen mit hoher Härte, Druck- und Reißfestigkeit führen.

Als Treibmittel werden meist Gase verwendet, die bereits bei relativ geringem Druck kondensierbar sind und somit der Prepolymermischung in flüssigem Zustand beigemischt werden können, ohne daß die Spraydosen übermäßig hohen Drücken ausgesetzt werden müssen. Des weiteren enthalten die Prepolymerabmischungen weitere Additive wie z.B. Schaumstabilisatoren, Emulgatoren, Flammschutzmittel, Weichmacher und Katalysatoren. Bei den letzteren handelt es sich meist um organische Zinn(IV)-Verbindungen oder tertiäre Amine. Geeignet sind hier aber auch Titan(IV) oder Eisen(III)-Komplexe.

PU-Sprayschäume werden sowohl als sogenannte einkomponentige (1K-) als auch als zweikomponentige (2K-) Schäume hergestellt. Die 1K-Schäume härten dabei ausschließlich durch den Kontakt der isocyanathaltigen Prepolymermischung mit der Luftfeuchtigkeit aus. Durch das bei den 1K-Schäumen während der Härtungsreaktion freigesetzte Kohlendioxid kann zudem die Schaumbildung unterstützt werden. 2K-Schäume enthalten eine Isocyanat- und eine Polyol-Komponente, die direkt vor dem Verschäumen gut miteinander vermischt werden müssen und durch die Reaktion des Polyols mit den Isocyanaten aushärten. Vorteil der 2K-Systeme ist eine extrem kurze Aushärtdauer von z.T. nur wenigen Minuten bis zu einer vollständigen Härtung. Sie besitzen jedoch den Nachteil, daß sie eine kompliziertere Druckdose mit zwei Kammern benötigen und zudem in der Handhabung deutlich weniger komfortabel sind als die 1K-Systeme.

Die ausgehärteten PU-Schäume zeichnen sich vor allem durch ihre ausgezeichneten mechanischen und wärmedämmenden Eigenschaften aus. Des weiteren besitzen sie eine sehr gute Haftung auf den meisten Untergründen und sind unter trockenen und UV-geschützten Bedingungen von nahezu beliebiger Beständigkeit. Weitere Vorteile liegen in der toxikologischen Unbedenklichkeit

der ausgehärteten Schäume ab dem Zeitpunkt, an dem sämtliche Isocyanateinheiten quantitativ abreagiert sind, sowie in ihrer zügigen Aushärtung und ihrer leichten Handhabbarkeit. Auf Grund dieser Eigenschaften haben sich PU-Schäume in der Praxis sehr  
5 bewährt.

Allerdings besitzen die PU-Sprayschäume den kritischen Nachteil, daß die Isocyanatgruppen auf Grund ihrer hohen Reaktivität auch ausgesprochen reizende und toxische Wirkungen  
10 entfalten können. Auch stehen die Amine, die sich durch eine Reaktion von monomeren Diisocyanaten mit einem Überschuß an Wasser bilden können, in vielen Fällen im Verdacht, krebserregend zu sein. Derartige monomere Diisocyanate sind in den meisten Sprayschaumabmischungen neben den  
15 isocyanatterminierten Prepolymeren ebenfalls enthalten. Daher sind die unvernetzt Sprayschaummassen bis zur vollständigen Aushärtung toxikologisch nicht unbedenklich. Kritisch ist hier neben dem direkten Kontakt der Prepolymermischung mit der Haut vor allem auch eine mögliche Aerosolbildung während des  
20 Aufbringen des Schaumes oder das Verdampfen von niedermolekularen Bestandteilen, z.B. von monomeren Isocyanaten. Dadurch besteht die Gefahr, daß toxikologisch bedenkliche Verbindungen über die Atemluft aufgenommen werden. Zudem besitzen Isocyanate ein erhebliches allergenes Potential  
25 und können u.a. Asthmaanfälle auslösen. Verschärft werden diese Risiken noch durch die Tatsache, daß die PU-Sprayschäume oftmals nicht von geschulten und geübten Anwendern sondern von Bastlern und Heimwerkern verwendet werden, so daß eine sachgerechte Handhabung nicht immer vorausgesetzt werden kann.

30 Als Folge des von herkömmlichen PU-Schäumen ausgehenden Gefährdungspotentials und der damit verbundenen Kennzeichnungspflicht hat sich zusätzlich auch noch das Problem einer stark sinkenden Akzeptanz der entsprechenden Produkte  
35 beim Anwender ergeben. Zudem gelten ganz oder teilweise entleerte Spraydosen als Sondermüll und müssen entsprechend gekennzeichnet und in einigen Ländern wie z.B. Deutschland

sogar mittels eines kostenintensiven Recyclingsystems einer Wiederverwertung zugänglich gemacht werden.

Um diese Nachteile zu überwinden, wurden u.a. in DE-A-43 03 848 bereits Prepolymere für Sprayschäume beschrieben, die keine  
5 bzw. nur geringe Konzentrationen an monomeren Isocyanaten enthalten. Nachteilig an solchen Systemen ist jedoch die Tatsache, daß die Prepolymere noch immer über Isocyanatgruppen verfügen, so daß derartige PU-Sprayschäume unter  
toxikologischen Gesichtspunkten zwar als günstiger als  
10 herkömmliche Schäume, nicht aber als unbedenklich zu bezeichnen sind. Auch werden die Akzeptanz- und Abfallprobleme durch derartige Schaumsysteme nicht gelöst.

Es wäre daher wünschenswert, wenn zur Herstellung von  
15 Sprayschäumen Prepolymere zur Verfügung stehen würden, die nicht über Isocyanatgruppen vernetzen und somit toxikologisch unbedenklich sind. Allerdings sollten sich auch mit diesen Prepolymermischungen Sprayschäume herstellen lassen, die im ausgehärteten Zustand ähnlich gute Eigenschaften und vor allem  
20 eine vergleichbare Härte aufweisen wie herkömmliche isocyanathaltige PU-Schäume. Zudem sollten sie auch eine vergleichbar problemlose Handhabbarkeit und Verarbeitbarkeit inklusive einer hinreichend hohen Härtungsgeschwindigkeit aufweisen. Und schließlich müssen auch einkomponentige  
25 Sprayschaumsysteme möglich sein, die ausschließlich über den Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit aushärten.

In der Literatur sind hier z.B. in US-A-6020389 kondensationsvernetzende Siliconschäume beschrieben, die alk-  
30 oxy-, acyloxy- oder oximoterminierte Siliconprepolymere enthalten. Derartige schäumbare Mischungen sind zwar prinzipiell zur Herstellung von 1K-Schäumen geeignet, die bei Raumtemperatur nur durch die Luftfeuchtigkeit aushärten. Allerdings lassen sich derartige Systeme aus rein  
35 siliconhaltigen Prepolymeren nur zur Erzeugung von elastischen weichen bis halbharten Schäumen einsetzen. Zur Herstellung von harten Montageschäumen sind sie nicht geeignet.

In der WO 00/04069 werden Prepolymerabmischungen mit alkoxyasilanterminierten Polyurethanprepolymeren zur Herstellung von harten Sprayschäumen beschrieben. Dabei handelt es sich um Polymere mit einem herkömmlichen Polyurethanrückgrat, welches durch eine Umsetzung von gängigen Diisocyanaten mit Polyolen gebildet werden kann. Wird bei diesem ersten Reaktionsschritt ein entsprechender Überschuß an Diisocyanaten eingesetzt, so werden isocyanatterminierte Prepolymere erhalten. Diese können dann in einem zweiten Reaktionsschritt mit Aminoalkyltrimethoxysilanen zu den gewünschten alkoxyasilanterminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt werden. Diese Prepolymere können unter Einwirkung eines geeigneten Katalysators in Gegenwart von Wasser unter Methanolabspaltung miteinander kondensieren und dadurch aushärten. Das Wasser kann dabei als solches zugesetzt werden oder auch aus einem Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit stammen. Somit lassen sich mit einem solchen System sowohl 1K- als auch 2K-Schäume herstellen.

Nachteilig an diesem System sind allerdings zum einen die sehr hohen Viskositäten von denjenigen alkoxyasilanterminierten Prepolymeren, die über einen hinreichend hohen Gehalt an vernetzbaren Gruppen verfügen, um für die Herstellung von harten Schäumen geeignet zu sein. Denn bei dem beschriebenen Herstellungsverfahren werden die Alkoxyisilylgruppen über Harnstoffeinheiten an das Prepolymer gebunden, welche auf Grund ihrer hohen Polarität sowie ihrer Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu einem drastischen Viskositätsanstieg führen. So lassen sich Prepolymere mit einem hinreichend hohen Gehalt an Alkoxyisilylgruppen nur noch bei einer Verdünnung durch das Treibmittel handhaben, so daß der letzte Reaktionsschritt, die Terminierung mit Alkoxyisilylgruppen, bereits in Gegenwart des Treibmittels durchgeführt werden muß, was technisch jedoch nur mit erheblichem Mehraufwand realisierbar ist. Zum anderen ist auch Herstellung der isocyanatterminierten Prepolymere relativ aufwendig. Sie erfolgt durch die Umsetzung von Polyolen mit einem großen Überschuß an Diisocyanaten und eine anschließende destillative Entfernung des überschüssigen Diisocyanates. Ein

geringerer Diisocyanatüberschuß würde hier zu höhermolekularen und damit noch höherviskosen Produkten führen. Ein Verzicht auf die Entfernung des Diisocyanatüberschusses hingegen würde nach der Umsetzung aller Isocyanatgruppen mit Aminoalkyltrimethoxysilan zu einer extrem harnstoffgruppenreichen Prepolymermischung führen, die ob der Fähigkeit der Harnstoffeinheiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sowie sonstiger polarer Wechselwirkungen ebenfalls deutlich zu hohe Viskositäten aufweisen würde.

10

Aus anderen Anwendungsfeldern sind alkoxysilanterminierte Polyurethane z.T. schon lange bekannt, so z.B. aus EP-B-170 856 zur Herstellung von elastischen Kunstharzmassen, z.B. aus WO 97/40103 für Dichtstoffanwendungen, z.B. aus US-A-5118290 zur Herstellung von Abformmassen im Dentalbereich oder z.B. aus DE-

15

A-199 14 884 zur Herstellung von Glasfaserschichten. Allerdings handelt es sich dabei ausschließlich um hochviskose Prepolymere und/oder um Prepolymere, die nur zu relativ weichen und elastischen Massen aushärten und somit zur Herstellung von spraybaren Hartschäumen gänzlich ungeeignet sind.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, isocyanatfreie Prepolymerabmischungen zu Verfügung zu stellen, die zur Herstellung von Sprayschäumen geeignet sind, ohne die Nachteile und Beschränkungen des Standes der Technik aufzuweisen.

25

Gegenstand der Erfindung sind isocyanatfreie schäumbare Mischungen, enthaltend

30

(A) 100 Gewichtsteile C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxysilanterminiertes organisches Prepolymer mit einer Viskosität von mindestens 20 Pas bei 20°C, das aufgebaut ist aus verzweigten oder unverzweigten Kohlenstoffketten, gegebenenfalls unterbrochen durch Gruppen, die aufgebaut sind aus Atomen, die ausgewählt werden aus C, N, O, H und S, gegebenenfalls substituiert mit Halogenatomen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, -Alkoxy- oder -Acyloxyresten,

35

(B) 1 bis 100 Gewichtsteile Reaktivverdünner mit einer Viskosität von höchstens 5 Pas bei 20°C, der mindestens zwei C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxysilylgruppen pro Molekül aufweist,

(C) Treibmittel und

5 (D) Härtungskatalysator.

Der niederviskose Reaktivverdünner (B) wird über die reaktiven Alkoxysilylgruppen während der Aushärtung des Schaumes mit in das entstehende dreidimensionale Netzwerk eingebaut.

10

Der Reaktivverdünner (B) ist hinreichend niederviskos, um die Viskosität der schäumbaren Mischung merklich zu erniedrigen. Vorzugsweise besitzt der Reaktivverdünner eine Viskosität von höchstens 3, insbesondere höchstens 2 Pas bei 20°C.

15

Vorzugsweise verfügt der niederviskose Reaktivverdünner (B) über eine hinreichend hohe Dichte an reaktiven Gruppen, so daß er während der Härtung in das entstehende Netzwerk eingebaut werden kann, ohne die Netzwerkdichte zu erniedrigen.

20

Vorzugsweise verfügt der niederviskose Reaktivverdünner (B) nur über vernetzbare C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxysilylgruppen, die gleiche oder geringere Reaktivität gegenüber Wasser aufweisen, als die Alkoxysilylgruppen der Prepolymere (A). Höhere Reaktivitäten  
25 würden dazu führen, daß der Reaktivverdünner durch das Abfangen der Luftfeuchtigkeit die Kondensation der Prepolymere zunächst verhindern würde.

Vorzugsweise ist der niederviskose Reaktivverdünner (B) so  
30 reaktiv, dass er die Aushärtungsgeschwindigkeit nicht merklich verlangsamt.

Vorzugsweise enthalten die schäumbaren Mischungen mindestens 5, insbesondere mindestens 10 Gewichtsteile Reaktivverdünner (B)  
35 und höchstens 80, besonders bevorzugt höchstens 60 Gewichtsteile Reaktivverdünner (B).



Vorzugsweise ist der Reaktivverdünner (B) mit den Prepolymeren (A) beliebig mischbar.

Als Reaktivverdünner (B) werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die über mindestens zwei reaktive Methoxysilanfunktionen verfügen, wobei es sich bevorzugt sowohl um Trimethoxysilyl- als auch um C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alklydimethoxysilylgruppen handeln kann. Vorzugsweise entspricht der Reaktivverdünner der allgemeinen Formel I



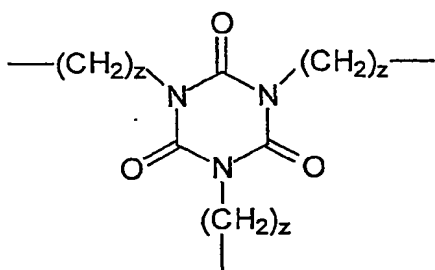
I,

in der

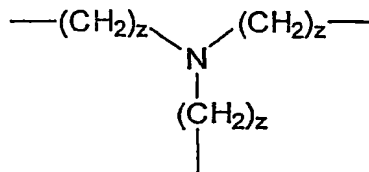
- Q einen y-funktionellen organischen Rest aus verzweigten, unverzweigten oder cyclischen Kohlenstoffketten, gegebenenfalls unterbrochen durch Gruppen, die aufgebaut sind aus Atomen, die ausgewählt werden aus C, N, O, H und S, gegebenenfalls substituiert mit Halogenatomen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, -Alkoxy- oder -Acyloxyresten,
- R einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, -Alkenyl- oder, -Arylrest,
- x die Werte 0 oder 1 und
- y eine ganze Zahl  $\geq 2$  bedeuten.

- Als Reste R werden bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl- oder -Alkenylreste, insbesondere Methyl- und/oder Vinylgruppen eingesetzt.

- Als funktionelle Reste Q werden bevorzugt tri- oder quatrofunktionelle Reste eingesetzt, d.h. y ist bevorzugt 3 oder 4. Bevorzugt ist y höchstens 10. Besonders bevorzugt werden Reste Q eingesetzt, die einer der allgemeinen Formeln II oder III entsprechen:



II

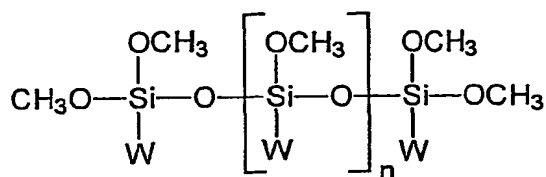


III,

in denen

z eine ganze Zahl von 1-10, bevorzugt von 1-6, besonders  
5 bevorzugt 1 oder 3 bedeuten.

Ebenfalls bevorzugt sind Reaktivverdünner (B) der allgemeinen  
Formel IV



IV,

in der

W C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, -Alkenyl-, -Aryl-, Alkoxy- oder -  
Aryloxygruppen und

15 n eine ganze Zahl bedeuten, wobei n so gewählt wird, daß der  
Reaktivverdünner (B) eine Viskosität von höchstens 5 Pas  
bei 20°C aufweist

Vorzugsweise werden dabei Mischungen von Verbindungen der  
20 allgemeinen Formel IV eingesetzt, deren mittleres n 0 bis 100,  
vorzugsweise 1 bis 20 beträgt.

Bei den Resten W handelt es sich bevorzugt um Methyl-, Vinyl-  
oder Methoxygruppen, besonders bevorzugt um Methyl- oder  
25 Vinylgruppen.

Verbindungen mit nur einer reaktiven Alkoxysilylgruppe wie z.B.  
Methyl- oder Vinyltrimethoxysilan sind als Reaktivverdünner (B)

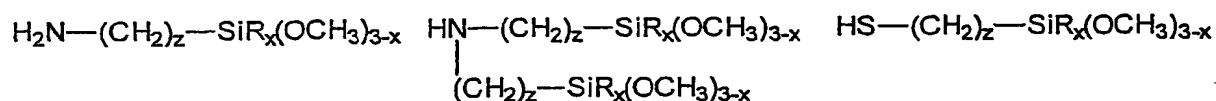
nicht geeignet. Zwar können auch solche Verbindungen bei einer Reaktion mit Luftfeuchtigkeit in das sich bildendes Netzwerk eingebaut werden, sie führen aber nur dann zu zusätzlichen Netzpunkten, wenn alle drei Alkoxygruppen abgespalten werden und alle drei resultierenden OH-Gruppen an Kondensationsreaktionen teilnehmen. Dies ist jedoch nur bei einer geringen Anzahl der Trialkoxysilylgruppen der Fall, da mit jeder Kondensationsreaktion die Reaktivität der übrigen Alkoxy- bzw. OH-Gruppen abnimmt. Zudem führt bei einem nur monofunktionellen Reaktivverdünner die Reaktion der ersten Alkoxygruppe (deren Abspaltung sowie die Kondensation der resultierenden SiOH-Gruppe) nicht zu einem Kettenwachstum sondern nur zu einer Kettenverlängerung um lediglich ein Glied. Erst durch die Reaktion der zweiten Alkoxygruppe, die aber aus sterischen Gründen bereits deutlich weniger reaktiv als die erste Alkoxygruppe ist, kann es hier zu einer signifikanten Kettenverlängerung kommen. So werden bereits erhebliche Mengen an Wasser aus der Luftfeuchtigkeit verbraucht und entsprechende Methanolmengen freigesetzt, bevor es zum merklichen Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerkes und damit zu einer Fixierung der Schaumstruktur kommt.

Daher können Reaktivverdünner mit nur einer reaktiven Alkoxysilylgruppe zwar neben den Reaktivverdünnern (B) mit mindestens zwei reaktiven Alkoxysilylgruppen in den erfindungsgemäßen isocyanatfreien schäumbaren Mischungen enthalten sein. Ihr maximaler Anteil beträgt jedoch 5, insbesondere 1 Gewichtsteil.

Als Prepolymere (A) sind prinzipiell alle isocyanatfreien alkoxysilanterminierten Polymere geeignet, insbesondere solche, die Einheiten enthalten, die ausgewählt werden aus Urethan-, Harnstoff-, Ether-, Carbonyl-, Estereinheiten, aromatischen, linear aliphatischen und cycloaliphatischen Einheiten.

Insbesondere sind Polyurethanprepolymere geeignet. Sie lassen sich beispielsweise durch die bereits in WO 00/04069 beschriebene Reaktionen aus NCO-terminierten Prepolymeren mit

15 Besonders bevorzugt werden dabei Prepolymere (A), die sich unter Einsatz der Silane der allgemeinen Formeln V, VI und VII



in denen R und z die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen,  
herstellen lassen.

35

Als Polyole eignen sich besonders Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind. Prinzipiell können aber sämtliche polymeren, oligomeren oder auch monomeren Alkohole mit zwei oder mehr OH-Funktionen eingesetzt werden.

Bei einem anderen Weg zur Herstellung von isocyanatfreien alkoxysilanterminierten Polyurethanprepolymeren werden  $\text{NH}_2$ - oder von OH-terminierte Prepolymere, z.B. OH-terminierte Polyole  $\text{NH}_2$ -terminierte Polyamine oder OH- oder  $\text{NH}_2$ -terminierte Polyurethane, mit geeigneten isocyanato- oder epoxyfunktionellen Alkoxysilanen umgesetzt. Auch hier eignen sich prinzipiell alle polymeren oder oligomeren Polyole sowie monomere Alkohole mit mehr als einer OH-Gruppe bzw. Mischungen aus diesen Substanzen. Bevorzugt werden Polyester- und Polyetherpolyole eingesetzt. Des weiteren können diese auch zunächst mit einem Unterschuß der oben beschriebenen Di- oder Polyisocyanate zu OH-terminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt werden. Als Silankomponente werden bevorzugt Isocyanatoalkyltrimethoxysilane oder Isocyanatoalkyldimethoxyalkylsilane eingesetzt.

Die isocyanatfreien schäumbaren Mischungen werden bevorzugt so hergestellt, daß der Zusatz des Reaktivverdünners (B) bereits vor oder während der Synthese der alkoxysilanterminierten Prepolymere (A) erfolgt. Auf diese Weise wird besonders gut bereits während der Prepolymerherstellung die Entstehung von hochviskosen und damit nur schwer zu handhabenden Zwischenproduktmischungen verhindert. Dabei muß der Reaktivverdünner (B) unreaktiv gegenüber Isocyanaten sein, da er bereits anwesend ist, bevor sämtliche Isocyanatgruppen abreagiert sind. Vorzugsweise ist der Reaktivverdünner (B) mit allen Edukten und Zwischenprodukten beliebig mischbar.

Als Treibmittel (C) sind dieselben bereits bei relativ geringen Drücken kondensierbaren Gase geeignet, die auch zur Herstellung herkömmlicher isocyanathaltiger Sprayschäume verwendet werden.

Gängige Treibmittel sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe oder Fluorkohlenwasserstoffe mit jeweils 1-5, insbesondere 3-5 Kohlenstoffatomen oder Dimethylether sowie deren Mischungen.

- 5 Zur Erzielung einer hinreichend schnellen Aushärtung des Schaumes bei Raumtemperatur ist zudem der Zusatz von einem Härtungskatalysator (D) in der Regel zwingend erforderlich. Hier kommen vor allem die zu diesem Zwecke üblicherweise verwendeten organischen Zinnverbindungen, wie z.B.
- 10 Dibutylzinndilaurat, in Frage. Aber auch organische Titanate sowie zahlreiche organische und anorganische Schwermetallverbindungen können hier eingesetzt werden. Zudem kann die Vernetzungsgeschwindigkeit durch den Zusatz von Cokatalysatoren weiter gesteigert werden. Hier wären vor allem
- 15 die verschiedensten Aminoverbindungen, vor allem die Aminosilane wie Aminopropyltrialkoxysilan oder N-Aminoethylaminopropyltrialkoxysilan zu nennen. Diese Verbindungen können zudem gleichzeitig als Haftvermittler dienen.
- 20 Die isocyanatfreien schäumbaren Mischungen enthalten des weiteren die üblichen Zusätze, wie beispielsweise Schaumstabilisatoren und sonstige Zellregulantien, Flammenschutzmittel, Thixotropiermittel und/oder Weichmacher. Bei
- 25 den Schaumstabilisatoren können vor allem die handelsüblichen durch Polyetherseitenketten modifizierten Siliconoligomeren eingesetzt werden. Als Flammenschutzmittel eignen sich u.a. die bekannten phosphorhaltigen Verbindungen, vor allem Phosphate und Phosphonate, sowie auch halogenierte Polyester und Polyole
- 30 oder Chlorparaffine.

Die erfindungsgemäßen isocyanatfreien schäumbaren Mischungen können direkt als einkomponentige isocyanatfreie Sprayschäume eingesetzt werden.

35

Die erfindungsgemäßen isocyanatfreien schäumbaren Mischungen können aber auch erst nach dem Vermischen der Vorstufen für das Prepolymer (A) mit den Komponenten Reaktivverdünner (B)

Treibgaskomponente (C) und Härtungskatalysator(D) gebildet werden.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

#### Beispiel 1:

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 30 g (70,6 mmol) eines Polypropylenglycols mit einer mittleren Molmasse von 425 g/mol vorgelegt und durch 1-stündiges Erwärmen auf 100 °C im Membranpumpenvakuum entwässert. Anschließend wird auf ca. 50 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur werden unter Stickstoff 0,15 g Dibutylzinndilaurat und 24,6 g (141,2 mmol) Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) so zugegeben, daß die Temperatur dabei nicht auf über 80 °C steigt. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere 15 min bei dieser Temperatur gerührt.

Man kühlt erneut auf etwa 50 °C ab und gibt 20 ml Tris-( $\square$ -trimethoxysilylpropyl)-isocyanurat als Reaktivverdünner hinzu. Danach tropft man 44,8 g (131,2 mmol) Bis-( $\square$ -trimethoxysilylpropyl)-amin hinzu und rührt anschließend für 60 min bei 80 °C. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält auf diese Weise eine klare, durchsichtige Prepolymermischung, die sich bei 50 °C mit einer Viskosität von 16,4 Pas problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.

#### Beispiel 2:

50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 1 werden mit 1,2 g Schaumstabilisator PC STAB EP 05 (Wacker Chemie GmbH, Germany), 0,25 g COTIN® 222 (Cosan Chemical Corporation, Carlstadt, USA) als Katalysator und 1,5 g AMS 70 (Wacker Chemie GmbH, Germany)

als CoKatalysator vermenzt. Anschließend wird diese Mischung in ein Druckglas mit Ventil gefüllt und mit 12 ml 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R 134) als Treibmittel beaufschlagt.

- 5 Beim Ausbringen dieser Mischung wird ein standfester, weißer Schaum erhalten, der nach ca. 7 min eine Haut bildet und nach ca. 20 min klebfrei wird. Die Zeit bis zur vollständigen Härtung beträgt ungefähr 8 h. (Die Klebfreizeit sowie die Härtungsdauer kann dabei durch höhere Katalysatorkonzentrationen noch deutlich verringert werden.) Der ausgehärtete Schaum zeichnet sich durch eine hohe Härte aus und besitzt eine gute Porenstruktur.

#### Vergleichsbeispiel 1:

- 15 Man geht vor wie in Beispiel 1 beschrieben, verzichtet jedoch im zweiten Reaktionsschritt auf den Zusatz von Tris-( $\square$ -trimethoxysilylpropyl)-isocyanurat als Reaktivverdünner. Man erhält ein hochviskoses Material, das bei 50 °C nicht mehr gießfähig ist. Eine Vermischung mit dem Treibmittel im Druckglas (vgl. Beispiel 2) ist mit diesem Material nicht mehr möglich.

#### Vergleichsbeispiel 2:

- Man geht vor wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet im zweiten Reaktionsschritt jedoch anstelle der 20 ml Tris-( $\square$ -trimethoxysilylpropyl)-isocyanurat als Reaktivverdünner 15 ml Vinyltrimethoxysilan. Auch hier lassen sich in der resultierenden Prepolymermischung IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält eine klare, durchsichtige Prepolymermischung, die sich bei 50 °C mit einer Viskosität von 9,6 Pas problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.

- Allerdings ist es nicht möglich, diese Mischung entsprechend Beispiel 2 zu verschäumen. Die dabei erhaltenen Schäume sind nicht hinreichend standfest, sondern fallen vor ihrer Aushärtung weitgehend in sich zusammen. Nach der vollständigen



Durchhärtung wird ein grobporiges, halbhartes Material erhalten.

## Patentansprüche:

1. Isocyanatfreie schäumbare Mischungen, enthaltend  
(A) 100 Gewichtsteile C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxysilanterminiertes  
5 organisches Prepolymer mit einer Viskosität von mindestens  
20 Pas bei 20°C, das aufgebaut ist aus verzweigten oder  
unverzweigten Kohlenstoffketten, gegebenenfalls  
unterbrochen durch Gruppen, die aufgebaut sind aus Atomen,  
die ausgewählt werden aus C, N, O, H und S, gegebenenfalls  
10 substituiert mit Halogenatomen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, -Alkoxy-  
oder -Acyloxyresten,  
(B) 1 bis 100 Gewichtsteile Reaktivverdünner mit einer  
Viskosität von höchstens 5 Pas bei 20°C, der mindestens  
zwei C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxysilylgruppen pro Molekül aufweist,  
15 (C) Treibmittel und  
(D) Härtungskatalysator.
2. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1, bei denen die  
Prepolymere (A) isocyanatfreie C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-  
20 alkoxysilanterminierte Polymere sind, die Einheiten  
enthalten, die ausgewählt werden aus Urethan-, Harnstoff-,  
Ether-, Carbonyl-, Estereinheiten, aromatischen, linear  
aliphatischen und cycloaliphatischen Einheiten.
- 25 3. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, bei denen der  
Reaktivverdünner (B) eine Viskosität von höchstens 2 Pas  
bei 20°C aufweist.
4. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 3, die mindestens  
30 10 und höchstens 60 Gewichtsteile Reaktivverdünner (B)  
enthalten.
5. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 4, bei denen die  
C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxysilylgruppen des Reaktivverdünners (B)  
35 ausgewählt werden aus Trimethoxysilyl- und C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-  
Alklydimethoxysilylgruppen.

6. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 5, bei denen der Reaktivverdünner (B) die allgemeine Formel I



I,

5

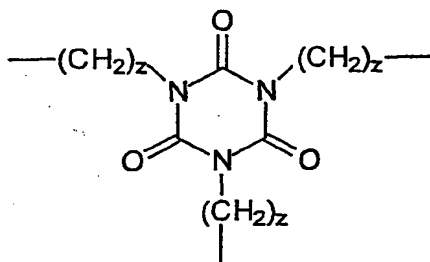
aufweist, in der

- Q einen y-funktionellen organischen Rest aus verzweigten, unverzweigten oder cyclischen Kohlenstoffketten, gegebenenfalls unterbrochen durch Gruppen, die aufgebaut sind aus Atomen, die ausgewählt werden aus C, N, O, H und S, gegebenenfalls substituiert mit Halogenatomen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, -Alkoxy- oder -Acyloxyresten,  
 R einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, -Alkenyl- oder, -Arylrest,  
 x die Werte 0 oder 1 und  
 y eine ganze Zahl  $\geq 2$  bedeuten.

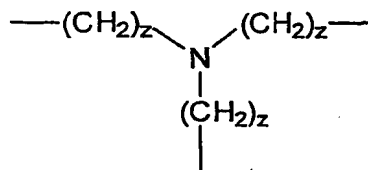
10

15

7. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 6, bei denen Q einer der allgemeinen Formeln II oder III entspricht:



II



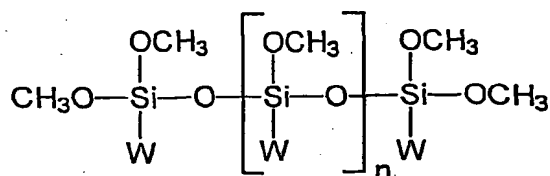
III,

20

in denen

- z eine ganze Zahl von 1-10 bedeutet.

- 25 8. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 5, bei denen der Reaktivverdünner (B) der allgemeinen Formel IV



IV,

- entspricht, in der
- W C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, -Alkenyl-, -Aryl-, Alkoxy- oder -  
Aryloxygruppen und
- 5 n eine ganze Zahl bedeuten, wobei n so gewählt wird, daß der  
Reaktivverdünner (B) eine Viskosität von höchstens 5 Pas  
bei 20°C aufweist.
9. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 8, bei denen W Methyl-,  
10 Vinyl- oder Methoxygruppe bedeutet.
10. Verfahren zur Herstellung der isocyanatfreien schäumbaren  
Mischungen gemäß Anspruch 1 bis 9, bei dem der Zusatz des  
Reaktivverdünners (B) bereits vor oder während der Synthese  
15 der alkoxysilanterminierten Prepolymere (A) erfolgt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G18/10 C08J9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 04069 A (PAULS MATHIAS ;RATHOR AG (CH); SOMMER HEINRICH (CH)) 27 January 2000 (2000-01-27) page 9, line 19 -page 9, line 24 claims 1,3,11	1-10
A	EP 0 931 800 A (WITCO CORP) 28 July 1999 (1999-07-28) paragraph '0029!; claims 1,6,9	1-10
A	EP 0 807 649 A (BAYER AG) 19 November 1997 (1997-11-19) page 3, line 36 -page 4, line 28 claims 1,3,7,8	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2002

Date of mailing of the international search report

05/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00726

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0004069	A	27-01-2000	DE 19831285 A1	20-01-2000
			AU 5157799 A	07-02-2000
			DE 59901467 D1	20-06-2002
			WO 0004069 A1	27-01-2000
			EP 1098920 A1	16-05-2001
EP 0931800	A	28-07-1999	US 5990257 A	23-11-1999
			AU 1323199 A	12-08-1999
			BR 9900123 A	01-02-2000
			CN 1229804 A	29-09-1999
			EP 0931800 A1	28-07-1999
			JP 11279249 A	12-10-1999
			SG 70148 A1	25-01-2000
EP 0807649	A	19-11-1997	DE 19619538 A1	20-11-1997
			BR 9703158 A	15-09-1998
			CA 2205106 A1	15-11-1997
			CN 1170009 A	14-01-1998
			CZ 9701478 A3	17-12-1997
			EP 0807649 A1	19-11-1997
			HU 9700897 A2	28-05-1999
			JP 10053637 A	24-02-1998
			PL 319935 A1	24-11-1997
			US 5756751 A	26-05-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00726

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/10 C08J9/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 04069 A (PAULS MATHIAS ; RATHOR AG (CH); SOMMER HEINRICH (CH)) 27. Januar 2000 (2000-01-27) Seite 9, Zeile 19 -Seite 9, Zeile 24 Ansprüche 1,3,11	1-10
A	EP 0 931 800 A (WITCO CORP) 28. Juli 1999 (1999-07-28) Absatz '0029!; Ansprüche 1,6,9	1-10
A	EP 0 807 649 A (BAYER AG) 19. November 1997 (1997-11-19) Seite 3, Zeile 36 -Seite 4, Zeile 28 Ansprüche 1,3,7,8	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

27. Juni 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00726

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0004069 A	27-01-2000	DE 19831285 A1	20-01-2000
		AU 5157799 A	07-02-2000
		DE 59901467 D1	20-06-2002
		WO 0004069 A1	27-01-2000
		EP 1098920 A1	16-05-2001
EP 0931800 A	28-07-1999	US 5990257 A	23-11-1999
		AU 1323199 A	12-08-1999
		BR 9900123 A	01-02-2000
		CN 1229804 A	29-09-1999
		EP 0931800 A1	28-07-1999
		JP 11279249 A	12-10-1999
		SG 70148 A1	25-01-2000
EP 0807649 A	19-11-1997	DE 19619538 A1	20-11-1997
		BR 9703158 A	15-09-1998
		CA 2205106 A1	15-11-1997
		CN 1170009 A	14-01-1998
		CZ 9701478 A3	17-12-1997
		EP 0807649 A1	19-11-1997
		HU 9700897 A2	28-05-1999
		JP 10053637 A	24-02-1998
		PL 319935 A1	24-11-1997
		US 5756751 A	26-05-1998